

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 43 231.7
Anmeldetag: 17. September 2002
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Brandschutzbeschichtung
IPC: C 09 D, C 08 K, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ebert".

Ebert

Beschreibung**5 Brandschutzbeschichtung**

Die Erfindung betrifft eine dämmsschichtbildende Brandschutzbeschichtung auf Basis von im Brandfall schaumschichtbildenden und kohlenstoffbildenden Substanzen, filmbildenden Bindemitteln, Treibmitteln und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

10

Dämmsschichtbildende Brandschutzbeschichtungen, auch

Intumeszenzbeschichtungen genannt, zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Brandfall unter entsprechender Temperatureinwirkung aufschäumen und durch dieses Aufschäumen der vorgenannten Brandschutzbeschichtung der

15 Wärmedurchtritt auf Stahlkonstruktionen, Decken, Wände, Kabel, Rohre und dergleichen verhindert oder zumindest behindert wird.

Die US 4,965,296 A1 beschreibt ein flammhemmendes Material, das sich aus einem flammhemmenden Beschichtungsmaterial und einem elektrisch leitfähigen Material

20 zusammensetzt. Das flammhemmende Beschichtungsmaterial besteht dabei aus schaum- und kohlenstoffbildenden Substanzen, einer gaserzeugenden Verbindung, einem filmbildenden Bindemittel und entsprechenden Lösemitteln. Fakultativ können übliche, weitere Inhaltsstoffe anwesend sein.

25 In der US 4,879,320 wird eine ähnliche flammhemmende Zusammensetzung beschrieben, der jedoch anstelle eines leitfähigen Materials ein keramisches Fasermaterial zugesetzt ist.

Die US 5,225,464 beschreibt eine wäßrige Intumeszenz-Formulierung auf Basis

30 eines Reaktionsproduktes aus Phosphorsäure, Melamin und Monoammoniumphosphat, welche mit Pentaerythritol, chlorierten Kohlenwasserstoffen und weiteren Verbindungen, insbesondere Polyvinylacetat, ein verbessertes Intumeszenz-Beschichtungsmaterial liefern soll.

Die DE 42 18 184 A1 beschreibt ein wässriges Bindemittelgemisch, bestehend aus einer wässrigen Lösung und/oder Dispersion einer Kombination aus a) mindestens einem in Gegenwart der Komponente b) in Wasser löslichen und/oder dispergierbaren, Urethangruppen aufweisenden NCO-Vorpolymer mit blockierten Isocyanatgruppen und b) einer Polyamin-Komponente, bestehend aus mindestens einem (cyclo)aliphatischen Polyamin mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen.

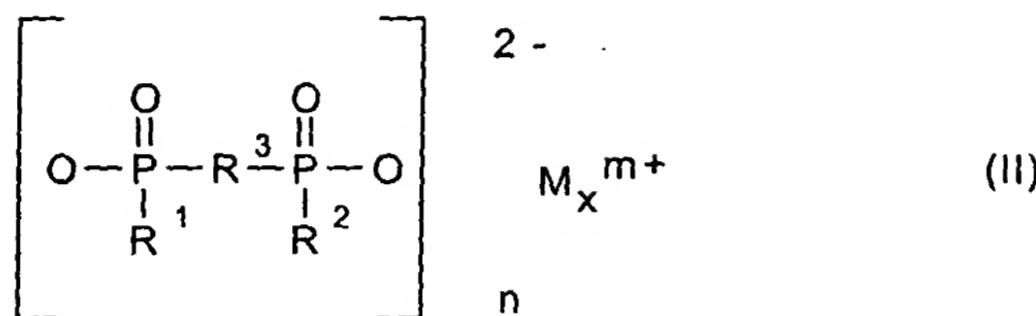
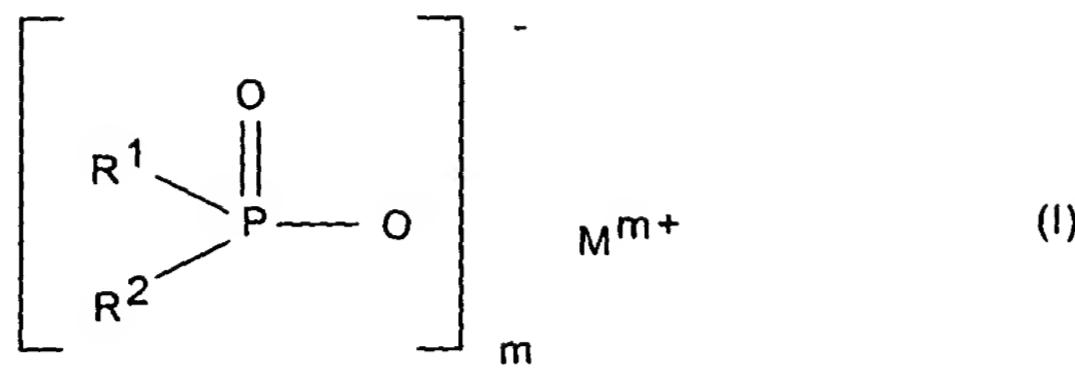
Die DE 43 43 668 schließlich beschreibt aufblähbare, flammhemmende Überzugsmassen, bestehend mindestens aus 4 bis 25 Gew.-% eines filmbildenden Bindemittels, 10 bis 40 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, 8 bis 40 Gew.-% mindestens einer bei Hitzeeinwirkung carbonisierenden Substanz, 6 bis 25 Gew.-% eines Treibmittels, 0 bis 5 Gew.-% Dispergiermittel und 0 bis 25 Gew.-% Füllstoffe.

Das Ziel der vorgenannten Brandschutzbeschichtungen aus dem Stand der Technik ist es, mit möglichst geringen Auftragsmengen möglichst lange Feuerwiderstandszeiten zu erreichen.

Nachteilig bei den vorgenannten Brandschutzbeschichtungen ist insgesamt, dass die im Brandfall gebildeten Schaumstrukturen keine bessere Isolationswirkung zulassen und der Reaktionsstart erst bei Temperaturen $T \geq 180^\circ\text{C}$ stattfindet.

Es ist daher Aufgabe der nachfolgenden Erfindung, solche Brandschutzbeschichtungen zur Verfügung zu stellen, die bei gleicher Auftragsmenge verlängerte Feuerwiderstandszeiten oder bei reduzierter Auftragsmenge bereits gleiche Feuerwiderstandszeiten wie im Stand der Technik erreichen. Außerdem soll der Reaktionsstart bei Temperaturen $T < 180^\circ\text{C}$ stattfinden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine dämmsschichtbildende Brandschutzbeschichtung der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

5 R³ C₁-C₁₀-Alkylen, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

10 n 1 bis 4;

x 1 bis 4

bedeuten.

Bevorzugt bedeutet M Calcium, Aluminium oder Zink.

15

Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, Melamin, Triethanolamin, insbesondere NH₄⁺, verstanden.

Bevorzugt sind R¹, R² gleich oder verschieden und bedeuten C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.

Besonders bevorzugt sind R¹, R² gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

- Bevorzugt bedeutet R³ Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylen; Methylphenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen, Methylnaphthylen, Ethylnaphthylen oder tert.-Butylnaphthylen; Phenylmethylen, Phenylethylen,
- 5 Phenylpropylen oder Phenylbutylen.

Bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung

- 5 bis 30 Gewichtsteile filmbildendes Bindemittel,
- 10 bis 50 Gewichtsteile schaumschichtbildende Substanz,
- 10 5 bis 25 Gewichtsteile einer kohlenstoffbildenden Substanz,
- 5 bis 25 Gewichtsteile eines Treibmittels
-  10 bis 50 Gewichtsteile an üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen
 - 1 bis 10 Gewichtsteile Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere.

15

Besonders bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung

- 10 bis 25 Gewichtsteile filmbildendes Bindemittel,
- 15 bis 40 Gewichtsteile schaumschichtbildende Substanz,
- 7 bis 15 Gewichtsteile einer kohlenstoffbildenden Substanz,
- 20 7 bis 15 Gewichtsteile eines Treibmittels
-  20 bis 40 Gewichtsteile an üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen
 - 2 bis 5 Gewichtsteile Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere

25

Bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung als filmbildende Bindemittel

- Homopolymerisate auf Basis Vinylacetat,
- Copolymerisate auf Basis Vinylacetat, Ethylen und Vinylchlorid,
- Copolymerisate auf Basis Vinylacetat und dem Vinylester einer langkettigen, verzweigten Carbonsäure,
- 30 Copolymerisate auf Basis Vinylacetat und Maleinsäure-di-n-Butylester,
- Copolymerisate auf Basis Vinylacetat und Acrylsäureester,
- Copolymerisate auf Basis Styrol und Acrylsäureester und/oder
- Copolymerisate auf Basis Acrylsäureester,

- Vinyltoluol/Acrylat-Copolymer,
- Styrol/Acrylat-Copolymer,
- Vinyl/Acrylat-Copolymer,
- Selbstvernetzende Polyurethan-Dispersionen.

5

Bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung als schaumbildende Substanzen Ammoniumsalze von Phosphorsäuren und/oder Polyphosphorsäuren.

- 10 Bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung als kohlenstoffbildende Substanzen Kohlenhydrate.



Bevorzugt werden als Kohlenhydrate Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit und/oder Polykondensate des Pentaerythrins eingesetzt.

15

Bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung als Treibmittel Melamin und/oder Guanidin sowie deren Salze und/oder Dicyandiamide.

Bevorzugt handelt es sich bei den Melaminsalzen um Melaminphosphat,

- 20 Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminsilikat und bei dem Guanidinsalz um Guanidinphosphat.



Bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung weiterhin Melaminpolyphosphat.

25

Bevorzugt enthält die dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung als Hilfs- und Zusatzstoffe Glasfasern, Mineralfasern, Kaolin, Talkum, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Fällungskieselsäuren, Silikate und/oder pulverisierte Cellulosen.

30

Die erfindungsgemäße Brandschutzbeschichtung (Intumeszenzbeschichtung) gelangt in Form eines streich-, spritz- oder rollfähigen Anstrichmittels zum Schutz von unterschiedlichsten Untergründen, vorzugsweise von Stahl, Holz, Elektrokabeln und Rohren, zum Einsatz.

- In den folgenden Beispielen wurden Intumeszenzbeschichtungen hergestellt, auf Normstahlplatten aufgetragen und ihre Wirksamkeit ermittelt. Die Prüfung der Isolierfähigkeit erfolgte analog DIN 4102.
- 5 In den Beispielen wurden folgende Produkte eingesetzt:
®Pliolite (Solid) (Goodyear/Frankreich)
Es handelt sich um ein newtonisches, thermoplastisches Harz auf Basis von Vinyltoluol/ Acrylat-Copolymere.
- 10 ®Mowilith DM230
Es handelt sich um eine ca. 50%-ige, weichmacherfreie, wässrige Copolymerisat-
Dispersion aus Vinylacetat und Versaticsäureester.
- 15 ®Exolit AP 462 (Clariant GmbH, Frankfurt am Main)
Es handelt sich um ein mikroverkapseltes Ammoniumpolyphosphat auf Basis ®Exolit AP 422, das nach dem Verfahren der EP-B-0 180 795 hergestellt wurde und etwa 10 Masse% Kapselmaterial, bestehend aus einem gehärteten Melamin/Formaldehyd-Harz, enthält.
- 20 Bei ®Exolit AP 422 (Clariant GmbH, Frankfurt am Main) handelt es sich um ein freifließendes, pulverförmiges, in Wasser schwer lösliches Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ mit $n = 20$ bis 1000, insbesondere 500 bis 1000. Der Anteil der
Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner $45 \mu\text{m}$ beträgt mehr als 99 %.
- 25 Beispiel 1 (Vergleich)
- Es wurden die folgenden Substanzen nacheinander vermischt und anschließend entsprechend auf die zu prüfende Platte aufgetragen:
- 38 Gewichtsteile ®Exolit AP 462
30 10 Gewichtsteile ®Pliolite (Solid)
8 Gewichtsteile Melamin
8 Gewichtsteile Dipentaerythrit
8 Gewichtsteile Titandioxid
ad 100 Gewichtsteile Verdicker, Weichmacher, Lösungsmittel.

Die Brandprüfung der beschichteten Platte analog DIN 4102 ergab eine Starttemperatur der Reaktion T = 180 °C, bei 100% Auftragsmenge.

5 Beispiel 2 (Erfindung)

Es wurden die folgenden Substanzen nacheinander vermischt und anschließend entsprechend auf die zu prüfende Platte aufgetragen:

- 32 Gewichtsteile ®Exolit AP 462
- 10 10 Gewichtsteile ®Pliolite (Solid)
- 13 Gewichtsteile Melamin
- 8 Gewichtsteile Dipentaerythrit
- 8 Gewichtsteile Titandioxid
- 5 Gewichtsteile Diethylphosphinsäure-Aluminiumsalz
- 15 ad 100 Gewichtsteile Verdicker, Weichmacher, Lösungsmittel.

Die Brandprüfung der beschichteten Platte analog DIN 4102 ergab eine Starttemperatur der Reaktion T=100°C, bei 100% Auftragsmenge.

20

Beispiel 3 (Vergleich)

- Es wurden die folgenden Substanzen nacheinander vermischt und anschließend entsprechend auf die zu prüfende Platte aufgetragen:
- 25 30 Gewichtsteile ®Exolit AP 422
 - 22 Gewichtsteile ®Mowilith DM230
 - 19 Gewichtsteile Melamin
 - 13 Gewichtsteile Pentaerythrit
 - 5 Gewichtsteile Titandioxid
 - 30 ad 100 Gewichtsteile Verdicker, Füllstoffe, Wasser, Dispergiermittel, Konservierungsmittel

Die Brandprüfung der beschichteten Platte analog DIN 4102 ergab die Feuerwiderstandszeit von 86 Minuten bei 100% Auftragsmenge.

Beispiel 4 (Erfindung)

Es wurden die folgenden Substanzen nacheinander vermischt und anschließend entsprechend auf die zu prüfende Platte aufgetragen:

5 18 Gewichtsteile Exolit AP 422

22 Gewichtsteile Mowilith DM230

30 Gewichtsteile Melamin

13 Gewichtsteile Pentaerythrit

10 5 Gewichtsteile Titandioxid

2 Gewichtsteile Diethylphosphinsäure-Aluminiumsalz

ad 100 Gewichtsteile Verdicker, Füllstoffe, Wasser, Dispergiermittel,
Konservierungsmittel.

15 Die Brandprüfung der beschichteten Platte analog DIN 4102 ergab die Feuerwiderstandszeit von 87 Minuten bei 80% Auftragsmenge.

Vorteilhafterweise kann mit der erfindungsgemäßen Brandschutzbeschichtung die Feuerwiderstandszeit erhöht bzw. die Auftragsmenge verringert werden. Ebenfalls ergibt sich eine stark heruntergesetzte Temperatur für den Reaktionstart.

20

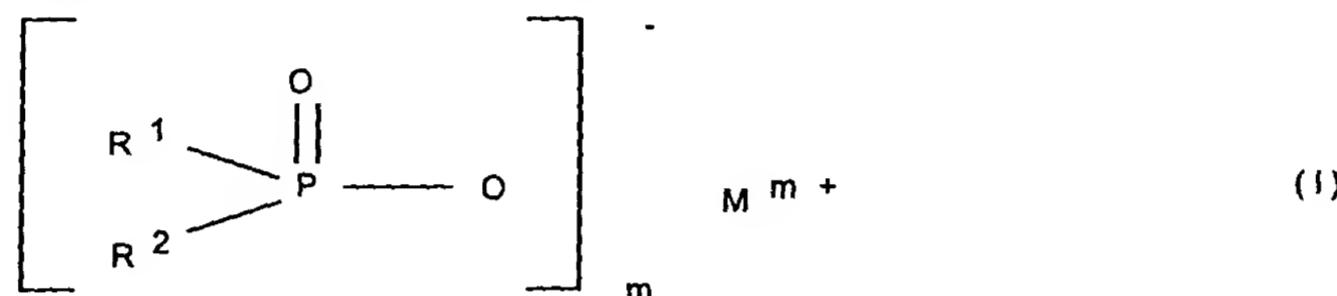
25

30

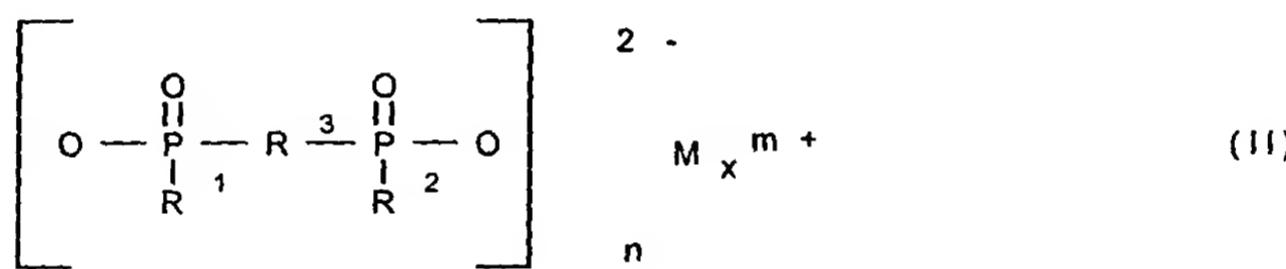
Patentansprüche:

Brandschutzbeschichtung

- 5 1. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung auf Basis von im Brandfall schaumschichtbildenden und kohlenstoffbildenden Substanzen, filmbildenden Bindemitteln, Treibmitteln und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



10



worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

20 x 1 bis 4

bedeuten.

2. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M Calcium, Aluminium oder Zink bedeutet.

3. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.
- 5 4. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹, R² gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
- 10 5. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R³ Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylen; Methylphenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen, Methylnaphthylen, Ethynaphthylen oder tert.-Butylnaphthylen; Phenylmethylen, Phenylethylen, Phenylpropylen oder Phenylbutylen bedeutet.
- 15 6. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie
5 bis 30 Gewichtsteile filmbildendes Bindemittel,
10 bis 50 Gewichtsteile schaumschichtbildende Substanz,
5 bis 25 Gewichtsteile einer kohlenstoffbildenden Substanz,
5 bis 25 Gewichtsteile eines Treibmittels und
10 bis 50 Gewichtsteile an üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen
1 bis 10 Gewichtsteile Diethylphosphinsäure-Aluminiumsalz
- 20 7.enthält.
- 25 7. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie
10 bis 25 Gewichtsteile filmbildendes Bindemittel,
15 bis 40 Gewichtsteile schaumschichtbildende Substanz,
7 bis 15 Gewichtsteile einer kohlenstoffbildenden Substanz,
7 bis 15 Gewichtsteile des Treibmittels und
20 bis 40 Gewichtsteile an üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen
2 bis 5 Gewichtsteile Diethylphosphinsäure-Aluminiumsalz

enthält.

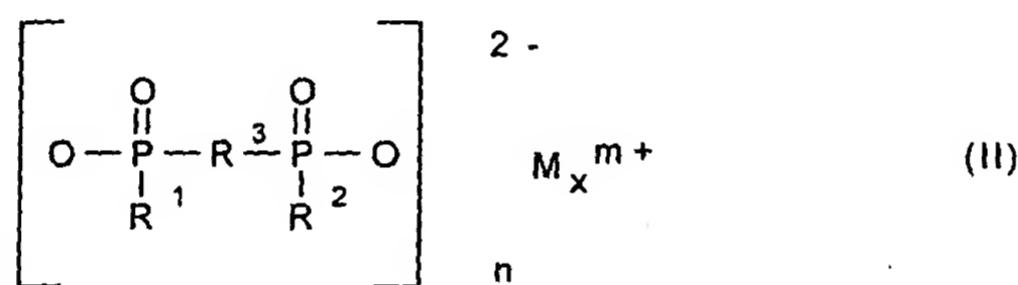
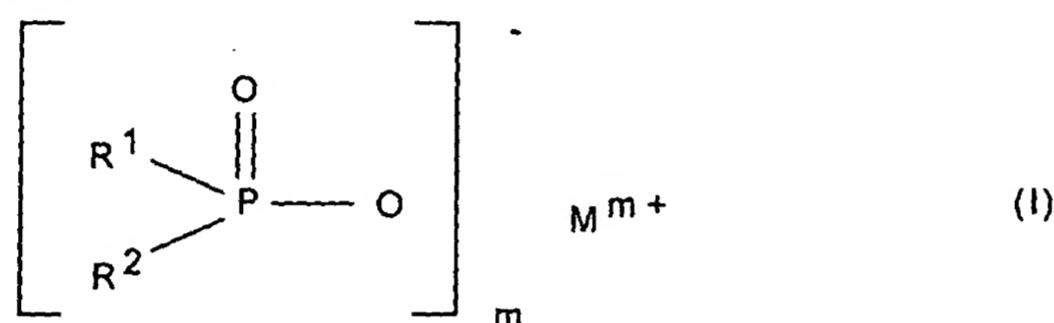
8. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als filmbildende Bindemittel
 - 5 Homopolymerisate auf Basis Vinylacetat,
 - Copolymerisate auf Basis Vinylacetat, Ethylen und Vinylchlorid,
 - Copolymerisate auf Basis Vinylacetat und dem Vinylester einer langkettigen, verzweigten Carbonsäure,
 - Copolymerisate auf Basis Vinylacetat und Maleinsäure-di-n-Butylester,
 - 10 Copolymerisate auf Basis Vinylacetat und Acrylsäureester,
 - Copolymerisate auf Basis Styrol und Acrylsäureester und/oder
 - Copolymerisate auf Basis Acrylsäureester,
 - Vinyltoluol/Acrylol-Copolymer,
 - Styrol/Acrylat-Polymere,
 - 15 Vinyl/Acrylat-Copolymere,
 - Selbstvernetzende Polyurethan - Dispersionen enthalten sind.
9. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als schaumbildende Substanzen Ammoniumsalze von Phosphorsäuren und/oder Polyphosphorsäuren enthalten sind.
10. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffbildende Substanzen Kohlenhydrate enthalten sind.
11. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenhydrate Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit und/oder Polykondensate des Pentaerythrins eingesetzt werden.
12. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Hilfs- und Zusatzstoffe Glasfasern, Mineralfasern, Kaolin, Talkum, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid,

Magnesiumhydroxid, Fällungskieselsäuren, Silikate und/oder pulverische Cellulosen enthalten sind.

13. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der
5 Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel Melamin und/oder Guanidin sowie deren Salze und/oder Dicyandiamide eingesetzt werden.
14. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach Anspruch 13, dadurch
10 gekennzeichnet, dass als Melaminsalze Melaminphosphat, Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminsilikat und als Guanidinsalz Guanidinphosphat eingesetzt werden.
15. Dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung nach einem oder mehreren der
15 Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Melaminpolyphosphat enthält

Brandschutzbeschichtung

- 5 Die Erfindung betrifft eine dämmeschichtbildende Brandschutzbeschichtung auf Basis von im Brandfall schaumschichtbildenden und kohlenstoffbildenden Substanzen, filmbildenden Bindemitteln, Treibmitteln und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet dass sie ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



10

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

20 x 1 bis 4

bedeuten.